

APPLICATION DE L'ANALYSE THERMIQUE A QUELQUES SYSTEMES ORGANIQUES BINAIRES

PAR MM.

D.-E. TSAKALOTOS et PH.-A. GUYE

Introduction.

Les recherches consignées dans les pages qui suivent ont été exécutées en même temps que celles publiées récemment dans ce recueil¹. Le dispositif expérimental était le même; nous nous dispenserons donc de le décrire à nouveau.

Nous transcrivons simplement les résultats obtenus pour en dégager les conclusions qu'ils comportent. Quelques systèmes n'ont pu être étudiés complètement en raison de difficultés expérimentales inattendues. Nous les mentionnerons aussi sommairement.

Quant aux motifs qui ont dicté le choix des systèmes étudiés il convient de les indiquer d'abord en quelques mots.

Le système *Phénol* + *Chlorure de benzoyle* était intéressant en raison de la réaction qui donne lieu à la formation du phé-

¹ WROCZYNSKI et GUYE, J. Ch. phys., t. 8, p. 188 (1910). Cf. aussi : GUYE, t. 8, p. 119.

benzoylé; d'après les idées qui nous ont guidés, cette réaction doit être précédée de la formation d'un produit d'addition. Nous avons dû renoncer à l'étude de ce système, le mélange des deux corps étant accompagné, même à basse température, d'un dégagement de gaz acide chlorhydrique.

Le système *Phénol + Benzène*, à l'inverse du précédent, ne doit, selon toute vraisemblance, pas donner de produit d'addition, ce que l'expérience confirme. Il était intéressant de l'étudier pour compléter le parallèle entre les deux systèmes. Il convient d'ajouter que l'étude de ce système n'est pas nouvelle; elle a déjà été faite par Paterno et Ampola.

Le système *Benzène + Thiophène* a été étudié avec les mêmes préoccupations que le précédent. Comme on savait par les travaux antérieurs de van't Hoff et de Beckmann que les deux corps se solidifient avec formation de mélanges isomorphes, il nous a paru, en outre, utile de contrôler dans ces conditions notre méthode expérimentale.

L'étude du système *Nitrobenzène + Ether éthylique* a été entreprise en raison des propriétés faiblement basiques de l'oxyde d'éthyle; il était intéressant de rechercher si un composé, à caractère faiblement acide, tel que le nitrobenzène, était susceptible de donner un produit d'addition. L'expérience a répondu négativement à cette question.

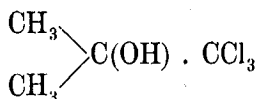
Avec le système *Acide trichloracétique + Ether éthylique* nous pensions trouver les combinaisons dont l'existence semble compatible avec les propriétés faiblement basiques de l'oxyde d'éthyle; l'existence de telles combinaisons était rendue probable par des observations de Konowaloff. Dans ce cas, nous n'avons pu déterminer la courbe de congélation en raison de la viscosité considérable des mélanges. On verra plus loin que ceci peut être considéré comme la preuve de l'existence d'une ou plusieurs combinaisons entre les deux composants.

L'étude du système *Brome + Benzène* avait pour but de

déceler, si possible, l'existence de produits d'addition précédant la formation des dérivés bromés substitués; le dégagement de brome qui s'est produit même à froid a rendu cette étude inutile. Celle-ci devrait être reprise avec le système *Bromobenzène* + *Brome*.

La transformation de l'aniline en carbylamine correspondante par réaction avec le chloroforme en présence d'une solution alcaline, nous a engagés à entreprendre l'étude du système *Aniline* + *Chloroforme*. Cette étude a démontré que les deux corps seuls en présence, ne donnent pas de produit d'addition à des températures inférieures à 0°. L'intervention de l'alcali apparaît donc comme un facteur nécessaire pour provoquer la réaction.

Le système *Acétone* + *Chloroforme* a été étudié en raison du fait que le mélange des deux corps donne lieu à un dégagement de chaleur appréciable; ; on sait en outre qu'en présence d'un alcali (KOH solide) il se forme un produit d'addition, fusible à + 97°, auquel on attribue la constitution suivante



Mais, par suite de la grande viscosité du système, cause de phénomènes accentués de surfusion, la courbe de congélation n'a pu être déterminée avec exactitude. On verra cependant plus loin que l'existence d'une combinaison formée entre les deux composants n'est pas douteuse.

Il était intéressant de compléter l'étude de ce système par la mesure des viscosités. C'est ce que l'un de nous a fait¹; il en résulte une confirmation des hypothèses précédentes : le chloroforme et l'acétone donnent bien un produit d'addition au sujet duquel quelques remarques seront présentées plus loin.

¹ TSAKALOTOS, Bull. Soc. Chim. (3), t. 3, p. 239 (1909).

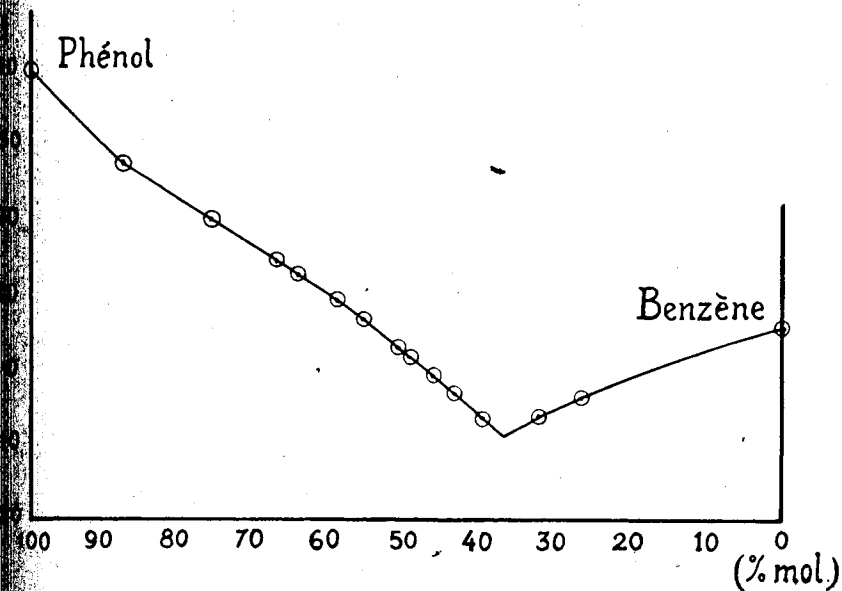
Partie expérimentale.

1. SYSTÈME : *Phénol + Chlorure de benzoyle.*

La courbe des points de congélation n'a pu être établie, le mélange de ces deux corps étant accompagné d'un dégagement d'acide chlorhydrique.

2. SYSTÈME : *Phénol + Benzène*¹.

Benzène : Provenance Kahlbaum, ne contient pas de thiophène ; il a été séché sur du sodium (Point de fusion 5°,4).



Courbe I.

¹ Ce mélange a également fait l'objet de recherches de la part de Paterno et Ampola. *Gaz. Ch.*, t. 27, p. 481. Ces recherches nous avaient échappé.

Phénol : Pur et synthétique, provenance Kahlbaum.

% moléculaire en C_6H_5OH	Points de congélation (mesurés avec un thermomètre à Hg)
100	$39^{\circ},5$
86,9	$28^{\circ},3$
75,3	$21^{\circ},6$
66,9	$16^{\circ},0$
63,5	$13^{\circ},5$
58,0	$11^{\circ},0$
54,7	$7^{\circ},7$
50,1	$3^{\circ},6$
48,8	$2^{\circ},7$
46,3	$0^{\circ},0$
42,9	$-1^{\circ},8$
37,7	$-4^{\circ},5$
31,8	$-3^{\circ},4$
25,7	$-1^{\circ},5$
0	$+5^{\circ},4$

La courbe ci-dessus, tracée au moyen de ces données, montre que ce mélange ne donne pas lieu à la formation de composés d'addition.

3. SYSTÈME : *Nitrobenzène* + *Ether éthylique*.

Le nitrobenzène a été purifié par plusieurs distillations, puis séché sur du chlorure de calcium.

L'éther éthylique a été purifié selon le procédé indiqué par Ramsay et Young¹, puis séché sur du sodium.

Les phénomènes de surfusion sont très peu accentués.

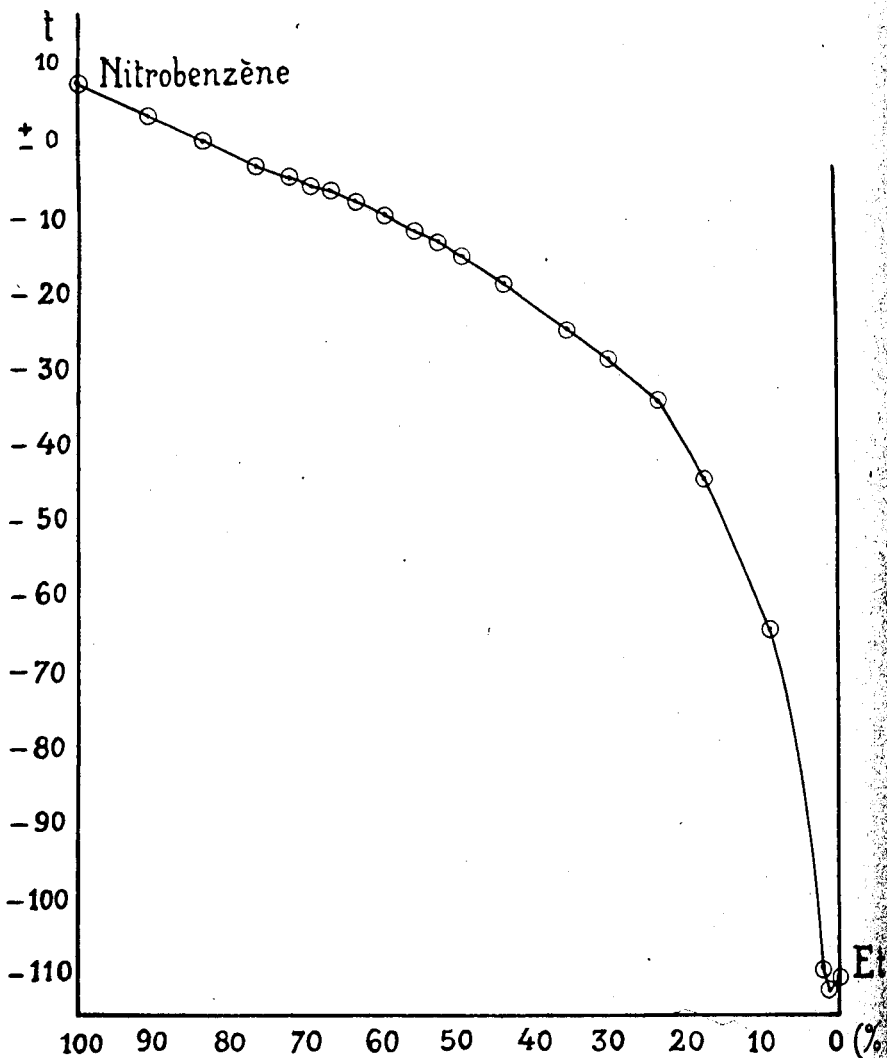
¹ Phil. Trans. (1887).

% moléculaire on nitrobenzène.	Points de congélation (mesurés avec un thermomètre à pentane ¹)
100	8°,8
91,0	4°,1
83,6	1°,1
77,2	— 2°,0
72	— 3°,0
69,4	— 5°,2
66,8	— 5°,3
63,2	— 7°,3
59,5	— 9°,2
56,2	— 10°,5
53,3	— 12°,5
50,6	— 13°,8
44,0	— 18°,0
34,1	— 23°,7
29,3	— 28°,0
23,7	— 32°,8
17,1	— 43°,1
8,7	— 63°,5
2,2	— 112°,9
0,8	— 111°,3
0	— 112°,1

Les points de congélation indiqués sont ceux qui ont été lus directement sur le thermomètre. Pour obtenir les points exacts, il faudrait corriger ces valeurs en tenant compte de la correction pour la colonne émergente; celle-ci étant assez considérable, nous nous sommes servis de ces valeurs non corrigées pour tracer la courbe (courbe II) des points de congélation de ces mélanges; car il est clair que les corrections ne changeraient pas sensiblement l'allure de cette courbe, laquelle prouve qu'il ne se forme pas de combinaison moléculaire entre le nitrobenzène et l'éther éthylique.

¹ Thermomètre de la maison Baudin à Paris.

On remarquera aussi qu'en raison de la grande différence des points de congélation des composants, le point eutectique est très



Courbe II.

voisin du point de fusion de l'éther ; cette partie de la courbe a été déterminée avec un thermomètre Baudin à pentane, plus sensible.

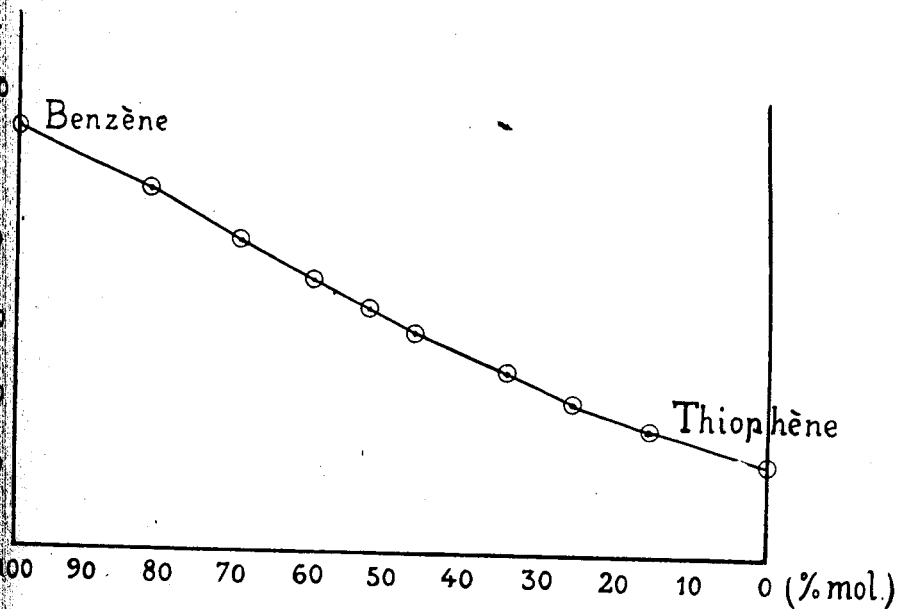
4. SYSTÈME : *Benzène + Thiophène.*

Le benzène a été redistillé, puis séché sur du sodium.

Le thiophène provient de la fabrique Kahlbaum.

% mol. en benzène.	Temp. de congélation corrigées.
100	5°,4
81,9	— 2°,5
69,4	— 8°,7
60,2	— 13°,8
53,1	— 17°,4
47,5	— 20°,8
34,1	— 26°,6
25,5	— 30°,0
14,7	— 32°,7
0	— 37°,1

} mesurées sur le thermomètre à mercure
} mesurées sur le therm. à pentane



Courbe III.

Les mélanges de benzène et de thiophène ont été, en partie, étudiés déjà par plusieurs expérimentateurs, entre autres par

vant'Hoff¹ et par Beckmann². La courbe obtenue (courbe III) est caractéristique des mélanges isomorphes; elle confirme les résultats de nos devanciers.

5. SYSTÈME : *Acide trichloracétique* + *Ether éthylique*.

En ajoutant à l'acide trichloracétique des quantités croissantes d'éther éthylique, les mélanges deviennent de plus en plus visqueux aux basses températures; à -60° (avec 69 % environ d'acide trichloracétique) le mélange se prend en une masse vitreuse qui ne cristallise plus et ne permet pas de poursuivre les mesures.

6. SYSTÈME : *Brome* + *Benzène*.

Le dégagement d'acide bromhydrique qui s'est produit à la température ordinaire et même au-dessous de 0° rend les mesures impossibles. On admet généralement que cette réaction exige la présence d'un catalysateur (fer³ ou aluminium⁴, etc.); nos observations semblent indiquer qu'elle peut être spontanée.

7. SYSTÈME : *Aniline* + *Chloroforme*.

Produits purs et redistillés de la collection du laboratoire.

% mol. en aniline.	Points de congélation corrigés (mesures avec le thermomètre à toluène)
100	— $6^{\circ},8$
81,6	— $17^{\circ},1$
68,8	— $26^{\circ},4$
63,8	— $29^{\circ},7$
59,5	— $32^{\circ},1$
52,4	— $38^{\circ},4$
46,8	— $43^{\circ},3$
38,7	— $54^{\circ},7$
26,2	— $71^{\circ},0$
15,0	— $67^{\circ},6$
0	— $63^{\circ},0$

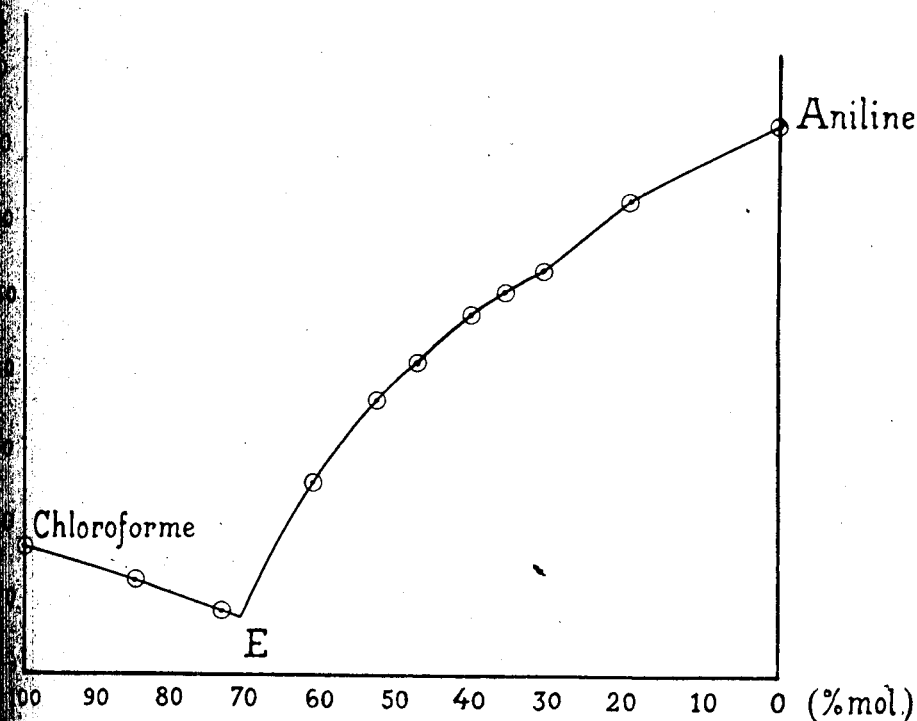
¹ Z. ph. Ch., t. 5, p. 322

² Z. ph. Ch., t. 22, p. 611.

³ SCHEUFFELN, Liebig's Annalen, t. 231, p. 186 (1885).

⁴ COHEN et DAKIN, Journ. of Chem. Soc., t. 75, p. 893 (1899).

La courbe (courbe IV), tracée avec ces valeurs, ne présente pas de maximum indiquant la formation de composés d'addition.



Courbe IV.

8. Système : *Acétone + Chloroforme*.

Produits purs de la collection du laboratoire.

Au fur et à mesure que la teneur en chloroforme s'accroît, la surfusion du mélange devient si marquée qu'il est impossible de déterminer le point de congélation avec une exactitude suffisante.

Voici quelques-unes des valeurs notées, assez incertaines d'ailleurs :

% en mol. CHCl ₃	Point de congélation (thermomètre Baudin).	Surfusion (environ).
100	— 52°,3	
74,2	— 93°,5	4°
67,3	— 99°,0	3°
59,1	— 95° (?)	18°
53,5	— 96° (?)	22°
49,7	— 92°,5 (?)	10°

Dès que la surfusion devient grande, les valeurs des points de congélation sont douteuses. Il ne serait cependant pas impossible que la courbe de congélation accuse un maximum, indice de l'existence d'une combinaison moléculaire.

Lorsqu'on mélange l'acétone et le chloroforme, il se produit une élévation de température tout à fait exceptionnelle. Il nous paraît intéressant d'indiquer les élévations de température que nous avons observées en ajoutant à une certaine quantité de chloroforme (10 cm³), des quantités croissantes d'acétone, cm³ par cm³. L'appareil est analogue à celui employé par P. Dutoit pour ce genre de mesures ¹.

Cm³ d'acétone ajoutés à 10 cm³ de chloroforme.

Élévation de température.

1 ^{er} cm ³	4°,4
2 ^{me} »	3°,3
3 ^{me} »	2°,4
4 ^{me} »	1°,8
5 ^{me} »	1°,3
6 ^{me} »	1°,0
7 ^{me} »	0°,8
8 ^{me} »	0°,6
9 ^{me} »	0°,4
10 ^{me} »	0°,3
11 ^{me} »	0°,2
12 ^{me} »	0°,1

¹ P. Dutoit, Thèse, Genève, 1897.

Discussion des résultats et conclusions.

Les présentes recherches mettent en évidence quelques points dont il faudra tenir compte au cours d'études ultérieures sur le même sujet.

I. Il se confirme que toutes les réactions de substitution entre les deux composants organiques d'un système binaire ne se prêtent pas à l'étude des composés d'addition intermédiaires. Avec les deux systèmes plus spécialement étudiés dans ce but (*Phénol + Chlorure de benzoyle, Benzène + Brome*), on n'est pas parvenu à opérer à une température assez basse pour que la réaction dite de substitution soit vraiment arrêtée. Dans ce cas, il est évident que la formation d'un produit d'addition ne pourra pas être observée.

Il convient d'ailleurs de ne pas oublier dans ce genre d'études que la très grande majorité des réactions de la chimie organique se passent dans la région des faux équilibres; les caractéristiques des systèmes en faux équilibre ne doivent donc jamais être perdues de vue.

Le phénomène normal caractérisant toute réaction entre deux corps organiques susceptibles de réagir entre eux formant un système binaire homogène, comprend alors trois intervalles de température nettement définis au point de vue théorique :

1) *A température très basse*, les deux corps sont sans aucune action chimique l'un sur l'autre; il n'y a même pas formation de produit d'addition.

2) Si l'on élève la température, le système passe à une température précise (véritable *point de transition*), à partir de laquelle les résistances passives du milieu, comparées avec tant de clarté, par Moutier, aux résistances de frottement en mécanique, cessent de contrebalancer les affinités chimiques; *c'est à*

ce moment que se forme le produit d'addition, qui pourra être stable ou dissocié suivant les conditions du milieu.

3) La température s'élevant encore, le produit d'addition (s'il est assez stable), se décompose en donnant lieu à la formation de produits dits de substitution; ici encore, il y aura généralement aussi un véritable point de transition.

La réaction de l'iodure de méthyle sur la pyridine, étudiée déjà dans le mémoire précédent¹, fournit un exemple complet de ce cas normal. On a vu que les deux corps refroidis à basse température (-57 à -74°) ne donnent lieu à la formation d'aucun produit d'addition; c'est le premier intervalle de température. Aux températures voisines de la température ordinaire (deuxième intervalle), un produit d'addition se forme; il a même été étudié par la courbe des points de congélation² déterminée, dans ce cas, sur le système suffisamment réchauffé; ce produit est d'ailleurs connu et isolé depuis longtemps; c'est l'iodométhylate de pyridine. Enfin, ce dernier chauffé vers 300° (troisième intervalle), donne lieu à la réaction apparente de substitution, soit à la formation de pyridines méthylées³.

Mais il est évident que si un ou plusieurs des intervalles de température caractéristiques du cas normal sont très limités, la formation de produits d'addition pourra échapper à l'observation; les choses se passeront alors comme s'il y avait simplement *substitution*, au sens usuel de ce mot. C'est ce que l'on observe avec plusieurs des systèmes étudiés par nous (*Phénol + Chlorure de benzoyle*, *Benzène + brome*). Ces cas sont très fréquents.

II. Si nous n'avons pu vérifier la formation de produits intermédiaires d'addition avec les deux systèmes donnant lieu à des réactions apparentes de substitution, par contre, nous n'avons pu déceler non plus aucun produit d'addition avec les

¹ WROCZYNSKI et GUYE, *loc. cit.*, p. 207 et 218.

² ATHEN, *Z. f. phys. Chem.*, t. 54.

³ LADENBURG, *Ber. d. D. Ch. G.*, t. 17, p. 772.

systèmes dont les composants seuls ne réagissent pas entre eux (sans agent de condensation), soit :

Phénol + Benzène

Benzène + Thiophène

Nitrobenzène + Ether éthylique

Aniline + Chloroforme.

C'est une confirmation indirecte de la conception admise, au cours de ces recherches, pour expliquer les réactions de substitution.

III. Deux systèmes, soit :

Acide trichloracétique + Ether éthylique

Acétone + Chloroforme

ont présenté de façon particulièrement nette les phénomènes de surfusion et de prise en une masse vitreuse amorphe. Et cependant, chacun des composants se solidifiait en cristallisant normalement. La même observation a été signalée, dans le mémoire précédent, avec le système

Aniline + Acétate d'éthyle

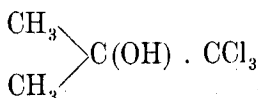
dont les deux composants se solidifient aussi en cristallisant.

A la suite de ces observations nous pensons que l'on peut préciser l'interprétation qui avait été donnée de ce phénomène et admettre, comme une règle, que *toutes les fois que les composants se solidifient séparément en cristallisant et que leur mélange donne lieu au phénomène de solidification vitreuse, ce fait peut être considéré comme révélant l'existence d'une ou plusieurs combinaisons entre les composants.* En effet, on conçoit aisément que la viscosité de toute combinaison de ce genre est toujours supérieure aux viscosités des constituants (surtout si ceux-ci sont de viscosités voisines); cette différence sera d'autant plus grande que la température sera plus basse, et pour une valeur

limitée donnée, on verra se produire le retard d'élasticité qui rend toute cristallisation impossible¹.

Les expériences faites ultérieurement par l'un de nous², à Athènes, sur la viscosité du système *Acétone + Chloroforme* ne laissent pas de doute à cet égard; la courbe des viscosités présente un maximum relatif, par rapport aux valeurs calculées d'après la règle des mélanges, qui est bien l'indice d'une combinaison formée par les deux composants.

On peut donc en conclure que la formation du composé stable³



lorsqu'on fait réagir de la potasse caustique solide sur l'acétone et le chloroforme, résulte d'une transposition moléculaire, sous l'action de l'alcali, d'un premier produit d'addition répondant, selon toute vraisemblance, à la formule $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdot \text{CHCl}_3$.

D'autre part les observations analogues faites par Konowaloff⁴ sur les particularités de la courbe des tensions de vapeur du système *Acide acétique + Ether éthylique* doivent certainement être interprétées dans le même sens.

Annexe.

Au cours de ce travail, nous avons réuni un certain nombre d'observations anciennes sur les points de fusion de liquides organiques se congelant en dessous de 0°. Ces données pouvant être utiles pour des travaux analogues aux nôtres, nous les transcrivons ci-après; cette liste n'est pas complète.

¹ FAUST et TAMMAN, Z. f. ph. Ch., t. 71, p. 51 (1910).

² D. E. TSAKALOTOS, Bull. Soc. Chim. (3), t. 5, p. 237 (1907).

³ Willgerodt, Geniesee Z. f. pr. Chem. (2), t. 37, p. 362.

⁴ D. KONOVALOFF, J. Ch. phys., t. 5, p. 237. Cf. p. 248 à 251.

Corps.	Points de congélation.	Observateurs et bibliographie.
Alcool méthylique	— 97,8	Guttman
» éthylique	— 117,3	(Journ. Am. Chem. Soc., t. 29,
Acétate de méthyle	— 98,7	p. 347 (1907)
» d'éthyle	— 82,8	(Précision 0°,5 à 1°)
» de propyle	— 92,5	»
Pentane	— 147,5	»
Hexane	— 93,5	»
Octane	— 98,2	»
Ether éthylique	— 117,6	»
Iodure de méthyle	— 64,4	»
» d'éthyle	— 108,5	»
» de propyle normal	— 98,8	»
» d'isopropyle	— 89 — 91,8	»
» d'isobutyle	— 90,7	»
Bromure d'éthyle	— 117,8	»
Formiate »	— 78,9	»
Acétate »	— 82,8	»
Propionate »	— 72,6	»
Butyrate »	— 93,3	»
Acétaldehyde	— 124,6	»
Acétone	— 94,6	»
Méthyle-éthyle-cétone	— 85,9	»
Chloroforme	— 63,2	Archibald
Mélange de neige carbo- nique et d'alcool	— 78,2 — 78,6	Travers Ladenburg
Anisol	— 37,8	Schneider (Z. ph. Ch. t. 19, p.
Phenetol	— 33,5	157 (1896) et t. 22, p. 225 (1897)
Chlorure d'éthyle	— 142,5	»
» d'éthylidène	— 101,5	»
Chlorobenzène	— 45,0	»
Bromobenzène	— 30,5	»
Iodobenzène	— 28,5	»
Benzonitrile	— 12,9	»
Diéthylaniline	— 38,8	»
o-nitrotoluène	— 14,8	»
Isosulfocyanure d'éthyle	— 5,6	»
Ether diéthylalique	— 47	Schneider

Corps.	Points de congélation.	Observateurs et bibliographie.
Ether diéthymalonique	— 49,8	Schneider
» » succinique	— 20,8	»
» » tartrique	au-dessous de -80°	»
Chlorure de benzyle	— 43,2	»
Benzène trichloré	— 21,2	»
Propionitrile	— 103,5	»
Sulfure de carbone	-110° — -116°	Wroblewsky
Aniline	— 5,96	Ampola, Rimatori, G. 27, 62
o-xylène	— 28	Colson, A. ch. [6] 6, 128
m-xylène	— 50°	»
p-xylène	— 15	Jannasch A. t. 171, 80
Ethane	— 171,4	Ladenburg, Krügel, t. 32, p. 1821
Propylène	Reste liquide dans l'air liquide	»
Triméthylène	— 126	»
Toluène	— 94,2	»
Ethyle-Benzène	— 94,2	»
Mésitylène	— 59,6	»
Cymène	— 75,1	»
Alcool méthylique	— 94,9	»
» éthylique	— 112,6	»
Acétone	— 94,9	»
Glycol	— 17,4	»
Ether acétique	— 83,8	»
Ethylamine	— 85,2	»
Cymène	— 73,5	Hdb. d. org. Chem. (Beilstein)

Point de fusion de l'éther éthylique.

On serait tenté de prendre ce point de fusion comme un repère thermique aux basses températures. Malheureusement, les données publiées ne sont pas très concordantes; en voici le résumé :

D'après Olszewski (Monatshefte 5, 128) l'éther se solidifie à -129° à l'état cristallin et fond à $-117^{\circ},4$.

Ladenburg et Krügel (Berichte 32, 1821) ont trouvé comme point de fusion : $-112^{\circ},6$; cette mesure a été faite au thermomètre à hydrogène, sur de l'éther « purifié et séché ».

Guttman (J. An. Chem. Soc. 29, 347) indique : $-117^{\circ},6$.

Nos mesures effectuées sur un échantillon purifié selon les indications de Ramsay et Young (loc. cit.), au moyen d'un thermomètre Baudin à échelle ramenée au thermomètre à gaz, ont donné : $112^{\circ},1$; ce résultat devrait être corrigé d'une fraction de degré pour tenir compte de la température de la colonne émergente; il se confondrait probablement avec celui de Ladenburg, auquel il nous semble qu'il faut donner la préférence.

Les présentes recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève, pendant l'été de 1907.
